

**ФИЗИКО—ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СОЗДАНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ СНАРЯЖЕНИЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**



Шандаков В.А.
Жарков А.С.
Стрельников В.Н.
Пилюгин Л.А. и др.

**Физико-химические
основы создания
элементов
снаряжения
низкотемпературных
газогенераторов
различного
назначения**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 662.312.34

ББК 31.354

Ф 49

Авторский коллектив:

Шандаков В.А., Жарков А.С., Стрельников В.Н.,

Пилюгин Л.А., Савельева Е.В.

Физико-химические основы создания элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов различного назначения. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. — 152 с. — ISBN 978-5-9221-1268-0.

В книге представлены результаты многолетней работы по решению проблемы создания элементов снаряжения твердотопливных низкотемпературных газогенераторов. Рассмотрены возможности и закономерности генерирования газа, сформулированы инженерные подходы к разработке рецептур элементов снаряжения. Представлены пути управления уровнем профилирующих характеристик топлив: баллистических, механических, энергетических. Предложены конкретные рецептуры, пригодные к использованию в различных конструкторских организациях.

Книга будет полезна специалистам в области разработки гетерогенных конденсированных систем, а также аспирантам и студентам, обучающимся по специальности «Химия и технология топлив и специальных продуктов».

Научное издание

ШАНДАКОВ Владимир Алексеевич

ЖАРКОВ Александр Сергеевич

СТРЕЛЬНИКОВ Владимир Николаевич

ПИЛЮГИН Леонид Александрович

САВЕЛЬЕВА Елена Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
СНАРЯЖЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Редактор *Е.И. Ворошилова*

Оригинал-макет: *Е.В. Макеев*

Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 8.12.10. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 12. Уч.-изд. л. 13. Тираж 100 экз.

Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

ISBN 978-5-9221-1268-0

<http://www.fml.ru>

Отпечатано в ГУП

«ИПК Чувашия», 428019

г. Чебоксары, пр-т И.Яковлева, 13

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	5
Введение	7
Глава 1. Физическая химия охлаждающих составов	10
§ 1.1. Принципы выбора веществ для охлаждающих составов	10
§ 1.2. Методы исследования физико-химических свойств охладителей	14
§ 1.3. Физико-химические свойства индивидуальных охлаждающих веществ	20
§ 1.4. Физико-химические свойства составных охладителей	32
§ 1.5. Некоторые методы и приемы совершенствования рецептур охладителей	42
Глава 2. Разработка рецептуры низкотемпературного топлива для унитарных НТГГ	51
§ 2.1. Краткий ретроспективный обзор направлений работ и достигнутых результатов	51
§ 2.2. Методический подход к решению проблемы существенного снижения температуры продуктов сгорания смесевых топлив	53
§ 2.3. Оценка седиментационного расслоения наполненных систем	55
§ 2.4. Результаты практической реализации идеи создания унитарного низкотемпературного топлива	56
§ 2.5. Экспериментальное исследование характеристик топлив. Выбор оптимальной рецептуры	58
§ 2.6. Экспериментальное определение профилирующих характеристик выбранного состава (СНТ-35)	65
Глава 3. Разработка и исследование сверхнизкотемпературных композиций для НТГГ	67
§ 3.1. Теоретические аспекты получения сверхнизкотемпературных газов	68
§ 3.2. Экспериментальные исследования закономерностей горения сверхнизкотемпературных композиций	86
Глава 4. Разработка и исследование кислородгенирующих составов с низкой температурой целевого газа	103
§ 4.1. Анализ достигнутого научно-технического уровня в области создания кислородгенирующих составов	104
§ 4.2. Выбор компоновочных схем составов	105
§ 4.3. Подбор связующих для разрабатываемых составов и отработка технологических приемов изготовления пористых зарядов из них	110
§ 4.4. Экспериментальные исследования профилирующих характеристик составов	117
§ 4.5. Сравнительный анализ технико-экономических показателей газогенератора кислорода	119
Глава 5. Разработка безазидного твердотопливного состава, генерирующего холодные газы	122
§ 5.1. Выбор топливного состава и технологических приемов изготовления из него пористых зарядов	122
§ 5.2. Рецептура состава и расчетно-экспериментальные характеристики	128
Заключение	136

Приложение	137
Основные характеристики разработанных составов	137
§ 1. Охладители (ОСТ 84-2349-87)	137
§ 2. Топливо для унитарных низкотемпературных газогенераторов СНТ-35 (нормативно-технический паспорт) НТП.1-63-89	139
§ 3. Азотгенирующие составы НТ-106, АГТ (ТУ 07.508.902-156-98)	141
§ 4. Кислородгенирующие составы КГС-1, КГС-2	143
§ 5. Безазидный твердотопливный низкотемпературный состав	145
Список литературы	147

От авторов

Данная книга задумана как ретроспективный обзор материалов по созданию композиций для низкотемпературных газогенераторов (ГГ) на основе твердых гетерогенных систем. Область применения таких генераторов весьма широка: от военно-космической техники до необоронных отраслей промышленности, включая проблемы МЧС при ликвидации последствий стихийных бедствий и техногенных катастроф, а также для обеспечения жизнедеятельности человека в экстремальных ситуациях.

Учитывая большой интерес к вопросам разработки подобных композиций, которые, судя по патентной и научно-технической литературе, не потеряли актуальность и в наше время, авторы взяли на себя труд обобщить накопленный в ФГУП ФНИЦ «Алтай» теоретический и экспериментальный материал по этой проблеме.

Общее направление и целевое назначение данного труда предопределило и его структуру. Помимо формирования общих методических подходов к созданию элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов (твердых химических охладителей пороховых газов, «унитарных» топлив, сверхнизкотемпературных композиций, включая составы, при горении которых образуются чистые индивидуальные газы азот и кислород) представлен обширный экспериментальный материал, подтверждающий правомочность высказанных физико-химических основ построения подобного рода составов.

Кроме этого, на наш взгляд, мы достаточно подробно описали традиционные экспериментальные методы, используемые для изучения химической кинетики разложения веществ, а также принципиально новые установки, позволяющие проводить исследования химизма процесса в условиях, недоступных для классических методов физической химии, в частности в условиях тепловых потоков высокой интенсивности при повышенных давлениях, с одновременным указанием точности измерений.

Преимущественное внимание в данной работе уделено определению основных характеристик разрабатываемых составов при их функционировании в реальных и модельных конструкциях, а также изучению влияния различных факторов (рецептурных, технологических и др.) на эффективность их работы и возможностям управления параметрами термоллиза и горения в целях наиболее полного удовлетворения требований для решения прикладных задач.

В Приложении приведены конкретные рецепты разработанных композиций, пригодных для использования в соответствующих областях техники.

Данная книга рассчитана на ученых и специалистов предприятий технической химии, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов химических и химико-технологических специальностей.

Авторы выражают глубокую признательность академику РАН Г. В. Саковичу за постоянную творческую поддержку проводимых исследований и профессору В. Ф. Комарову за полезные и интересные замечания и предложения.

ВВЕДЕНИЕ

Достигнутые к настоящему времени успехи в области ракетной техники в немалой степени были обеспечены развитием ряда направлений химии, позволивших создать серию новых эффективных ракетных топлив и пиротехнических составов. Опыт, накопленный в области разработки ракетных топлив для маршевых двигателей и двигателей вспомогательного назначения, стал основой для начала комплексных работ по созданию специальных устройств на основе твердых топлив (ТТ): ГГ, пороховых аккумуляторов давления (ПАД) и др. Область применения таких топлив и потребность в них весьма широка. Кроме ракетной техники заряды из них могут использоваться и используются в различных областях военной техники для обеспечения старта торпед, противоторпедной защиты плавсредств, наддува емкостей и оболочек, в изделиях гражданского назначения, в частности раскрутки авиатурбин и турбонасосных агрегатов, катапультирования пилотов и грузов, тушения пожаров и т. д.

Широкое практическое использование изделий специального назначения (ИСН) на ТТ обусловлено рядом их преимуществ перед другими системами: пневматическими, электрическими, химическими, механическими, — по компактности, массе, надежности, скорости срабатывания, автономности, удельной газопроизводительности, способности к длительному хранению, работоспособности в различных климатических условиях.

Обширная область применения ИСН обуславливает предъявление к применяемым в них ТТ весьма разнообразных, зачастую противоречивых, а в ряде случаев взаимно исключающих требований. Помимо общих, предъявляемых ко всем классам твердых ракетных топлив, топлива для ИСН обязаны удовлетворять ряду специфических требований, вытекающих из особенностей их работы. Главное из них — пониженная температура продуктов сгорания (менее 1000 К, вплоть до температуры окружающей среды), хотя в ряде случаев могут использоваться топлива и с высокой (2000–3000 К) температурой.

Указанное требование вызвано необходимостью обеспечить надежность функционирования элементов ИСН в объектах с низкой

температуростойкостью, например, средств коллективного и индивидуального спасения, разветвляемых с использованием ГГ на ТТ.

К другим специфическим требованиям можно отнести следующие:

- отсутствие или минимальное содержание в продуктах сгорания конденсированных частиц, что связано со сложностью форм и малым сечением газопроводов некоторых ИСН (в целях исключения их закупорки);
- отсутствие в продуктах сгорания агрессивных составляющих, способных вызвать коррозию узлов и агрегатов изделий;
- отсутствие в продуктах сгорания конденсирующихся веществ и растворимых в воде составляющих для исключения снижения давления в надуваемых емкостях, особенно в случаях, когда требуется длительное поддержание требуемого давления, например, в средствах коллективного и индивидуального спасения (плоты, трапы, жилеты);
- отсутствие в газообразных продуктах сгорания веществ в концентрациях, способных образовывать пожаро- и взрывоопасные смеси с воздухом (H_x , NH_3 , C_xH_y , CO и др.);
- высокая удельная газопроизводительность разрабатываемых композиций.

Это особенно важно для систем, функционирующих в замкнутых объемах, например, в предстартовом наддуве полостей РДТТ, базирующихся на подводных лодках.

В данной работе систематизированы многолетние результаты исследований, проводимых в ФНПЦ «Алтай» с непосредственным участием авторов по поиску принципов снижения температуры продуктов сгорания, создания рецептур гетерогенных систем и разработки технологии производства изделий из них, обеспечивающих требуемый уровень температур и удовлетворяющих в максимальной степени другим перечисленным требованиям для каждой группы ИСН.

Такой акцент в работе обусловлен тем, что при традиционной компоновке топлив создать композицию с температурой горения менее 1000 К до сих пор не удалось. Известные баллистические низкотемпературные составы имеют температуру горения 1200–1500 К. Минимальную температуру обеспечивают смешевые топлива на основе нитрата аммония, в частности топливо МГТ-2 имеет температуру горения 1260 К.

Такой результат вполне закономерен и обусловлен самой природой горения конденсированных систем. Классическая тепловая теория, сформулированная академиками А. Ф. Беляевым, Я. Б. Зельдовичем [1], приводит к выражению, накладывающему ограничения по минимальной температуре, при которой возможно стационарное

горение:

$$\frac{(T_S - T_0)E}{2RT_r^2} \frac{c_{\rho\kappa}}{c_{\rho\gamma}} \leq 1.$$

Здесь T_S , T_0 , T_r — температура поверхности горящего пороха, начальная и горения соответственно; $c_{\rho\kappa}$, $c_{\rho\gamma}$ — удельная теплоемкость конденсированной и газовой фаз соответственно; R — газовая постоянная; E — энергия активации.

Физически это означает, что количество тепла, поступающего из зоны химических реакций, должно быть больше количества тепла, необходимого для прогрева конденсированной фазы (к-фазы) от T_0 до T_S . Это фундаментальное положение приводит к важному следствию: существует нижний предел по температуре для газообразных продуктов сгорания, ниже которого топливо гореть не будет.

Накопленный в течение нескольких десятилетий фактический материал свидетельствует, что при традиционной компоновке топлива и обычной схеме сжигания зарядов из него достижимый нижний предел по температуре составляет 1200–1500 К. Поэтому вопросы, связанные с методическими подходами по созданию композиций с низкой температурой продуктов сгорания, являются весьма актуальными. Результаты систематизации накопленного опыта в разработке низкотемпературных газогенерирующих топлив, обобщение методических подходов к формированию требуемого уровня характеристик всех элементов снаряжения низкотемпературных ГГ, исследования закономерностей их термолита и горения должны лечь в основу компоновки рецептур и создания технологических схем производства зарядов, чтобы обеспечить разработку ИСН различного назначения.

Глава 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОХЛАЖДАЮЩИХ СОСТАВОВ

Использование энергии пороховых газов для решения прикладных задач народного хозяйства и оборонной техники вызвало необходимость разработки специальных ГГ. Как отмечалось выше, попытки создать топливо с низкой (менее 1100–1200 К) температурой горения к успеху не привели. В 70-х годах прошлого столетия было найдено оригинальное конструкторское решение, позволяющее надежно получать «холодные» газы. Идея заключалась в том, что высокотемпературные продукты сгорания порохового заряда пропускались через специальный блок, в котором помещался охладитель. Для сохранения преимуществ порохового заряда очевидно, что охладитель должен обладать наряду с высокой эффективностью охлаждения достаточно высокой газопроизводительностью.

Такая постановка стимулировала исследования по созданию нового класса материалов – охладителей пороховых газов, что потребовало, в свою очередь, разработки новых и модификации известных средств и методов исследования физико-химических свойств охлаждающих материалов в условиях, близких к функционированию их в низкотемпературных газогенераторах (НТГГ), т. е. в условиях воздействия больших тепловых потоков и высоких давлений.

§ 1.1. Принципы выбора веществ для охлаждающих составов

Процесс охлаждения высокотемпературных газов реализуется, главным образом, благодаря эндотермическому превращению веществ под действием тепловых потоков от среды, требующей охлаждения. В природе существует много соединений, термолит которых (диссоциация, сублимация, разложение и т. д.) сопровождается поглощением тепла. Выбор того или иного соединения должен базироваться на определенных принципах, основанных на анализе целевого назначения ГГ.

Ограничение круга веществ, которые можно было бы использовать в качестве охладителей, по нашему мнению, нужно начинать с определения их газопроизводительности, что обусловлено самим названием

устройств, в которых они используются, — генераторы газа. Если для решения конкретной задачи необходимы вещества, имеющие при полной газификации газопроизводительность V , то при определении последней в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0,101 \text{ МПа}$) существует простое соотношение между молекулярной массой M и V : $MV = 24,4$.

Если принять в качестве разумного значения $V = 700\text{--}800 \text{ л/кг}$, т. е. значение, близкое к уровню удельной газопроизводительности твердых топлив, используемых в ГГ, то оценка молекулярной массы газовой смеси продуктов разложения охладителей даст $M \leq 30\text{--}35$. Отсюда следует, что (помимо водорода) газы, представляющие интерес, — это, главным образом, соединения элементов 2-го периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Поскольку в продуктах разложения охладителей нежелательно наличие конденсированных и вызывающих коррозию веществ, материал для охладителей необходимо выбирать из органических и неорганических веществ общей формулы $C_xH_yO_zN_k$, вероятными продуктами термоллиза которых будут газы H_2 , NH_3 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O .

Следующим этапом при анализе пригодности того или иного вещества в качестве охладителя является оценка эндотермических эффектов разложения. На начальной стадии удобно использовать эмпирическое правило [2]: отношения теплот возгонки или диссоциации к температуре, при которой давление газообразных продуктов составит $0,101 \text{ МПа}$, соответственно равны $125,7$ и $134 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ (на 1 моль газовой фазы). Средняя молекулярная масса выбранных на первом этапе газов составляет 23 , тогда удельная теплота разложения при $p = 0,101 \text{ МПа}$ будет связана с температурой разложения простым соотношением $q = \frac{134,1}{23} T_{\text{разл}} = 5,83 T_{\text{разл}}$. Поскольку температура разложения охладителей должна быть на уровне температуры генерируемого ГГ газа, т. е. в диапазоне $400\text{--}600 \text{ K}$, можно получить принципиально возможное значение q , сопровождающее термоллиз твердых веществ при указанных температурах: $2330 \leq q \leq 3500 \text{ (кДж/кг)}$.

Проведенный анализ справедлив при равновесном процессе, когда при каждом значении температуры наблюдается равновесие: твердая фаза-газообразные продукты. Отклонение от равновесия будет приводить к уменьшению значения q . Таким образом, можно считать, что полученное значение q является верхним пределом и трудно ожидать получения материалов с $q > 3500 \text{ кДж/кг}$ без дополнительных операций. Дальнейший анализ должен быть увязан со схемой функционирования НТГГ, в котором предполагается использовать охлаждающий материал.

Принципиальная схема получения холодных газов в НТГГ на основе порохового заряда и твердого охладителя состоит в следующем. Продукты сгорания заряда протекают через слой вещества, которое под действием тепловых потоков высокотемпературных газов претерпевает физико-химические превращения, сопровождающиеся поглощением тепла. В результате эндотермических реакций и смешения относительно холодных продуктов разложения охладителя с пороховыми газами температура последних снижается. Очевидно, что наиболее полное охлаждение может быть осуществлено при выполнении равенства $|\Phi_{\text{пор}}| - |\Phi_{\text{охл}}| = 0$. Здесь $\Phi_{\text{пор}}$, $\Phi_{\text{охл}}$ — скорость тепловыделения пороха и теплоглобления охладителя. В этом случае температура охлаждения газов $T_{0,г}$ будет ограничена сверху температурой поверхности разлагающихся частиц охлаждающего вещества T_S , т.е. $T_{0,г} \leq T_S$.

В общем случае $\Phi_{\text{охл}} = \rho SuL$, где ρ — плотность материала охладителя; S — общая площадь поверхности разлагающихся гранул; u — линейная скорость разложения; L — удельный тепловой эффект, сопровождающий разложение охладителя.

В свою очередь значение L складывается из количества тепла, израсходованного на прогрев вещества от начальной температуры T_0 до температуры начала разложения T_S , и теплового эффекта разложения q : $L = c(T_S - T_0) + q$, где c — теплоемкость материала охладителя. Следовательно, вещества для охладителей должны иметь достаточно низкий уровень температуры разложения и высокие значения c и q .

Таким образом, для окончательной оценки пригодности того или иного вещества как охладителя необходимо знать его массовую скорость разложения $\dot{m} = \rho u$, T_S , c , в широком диапазоне температур.

Все вещества, которые можно использовать в качестве твердых охладителей для различных технологических и конструкторских работ, условно делятся на три группы:

- вещества, дающие при охлаждении до температуры 18–20 °С конденсированную фазу, состав которой совпадает с составом исходного охладителя, например, хлорид аммония;
- вещества, которые при охлаждении до температуры 18–20 °С дают конденсированную фазу, не совпадающую с составом исходного материала:
 - оксалат аммония;
 - карбонат аммония;
 - щавелевая кислота;
 - вода;
- вещества, дающие при разложении неконденсирующиеся газы.

Поскольку ряд ГГ предназначен для наддува объемов, в которых в течение определенного, иногда достаточно продолжительного, времени должно поддерживаться заданное давление, то, очевидно, наиболее ценными являются вещества третьей группы, так как при их охлаждении не выделяется теплота конденсации, с одной стороны, и не изменяется во времени объем газов — с другой.

Нужно отметить, что материалы из первых двух групп можно перевести в третью, вводя в состав охладителя соответствующие добавки. Ниже в специальном разделе будут представлены материалы по практической реализации некоторых приемов такого перевода.

Обобщая сказанное, можно отметить, что выбор охладителя представляет собой многоэтапный процесс, требующий знания ряда физико-химических характеристик веществ, умения оптимизировать их уровень с точки зрения получения максимальной эффективности в ГГ заданной массы, габаритных размеров и условий их функционирования.

Некоторые характеристики возможных охладителей можно оценивать, применяя классические методы термодинамических расчетов, например состав газов при заданных значениях p , T , а по рассчитанному составу — молекулярную массу и соответственно газопроизводительность. Эмпирические правила можно применять для оценки предельных значений q . Основная же масса параметров требует экспериментального определения, причем в условиях, близких к условиям работы их в ГГ. Таковой является, в первую очередь, массовая скорость разложения, температура поверхности разложения, реальные значения q , степень обратимости реакции при охлаждении. Исходя из этого, выбирали и разрабатывали экспериментальные методы определения параметров веществ, характеризующих их эффективность как охладителей, и зависимостей этих параметров от плотностей теплового потока и величины давления.

Безусловно, самую надежную информацию об эффективности вещества как охладителя можно получить непосредственными испытаниями в ГГ. Однако изготовление изделий из исследуемого вещества, причем в значительных количествах, представляет собой самостоятельную задачу, связанную с отработкой технологических режимов изготовления. К тому же сами стендовые испытания более трудоемки и требуют большего количества материалов. В этой связи разработка экспрессных методов определения основных характеристик веществ и нахождение связей между ними и эффективностью вещества как охладителя в ГГ более оправданы, особенно на этапе расчетно-проектных работ.

В качестве основы экспериментальных исследований выбраны методы линейного пиролиза (ЛП) и тройного теплового моста (ТТМ). В некоторых случаях использовались классические методы термического анализа ДТА и ДСК.

§ 1.2. Методы исследования физико-химических свойств охладителей

1.2.1. Линейный пиролиз. Линейным пиролизом принято называть стационарное одномерное распространение фронта реакции разложения в конденсированном веществе при наличии постороннего источника тепла. С явлением ЛП мы встречаемся в тех случаях, когда на поверхность вещества, способного к эндо- или экзотермическому превращению с образованием большого количества газообразных продуктов, поступает тепловой поток с достаточно высокой плотностью. ЛП, таким образом, реализуется во многих теплонапряженных процессах, к которым можно отнести и работу охладителей в НТГГ. Методом ЛП можно определять эффективные параметры разложения в интервале температур и скоростей, не доступном для классических методов химической кинетики.

Идея ЛП, впервые предложенная Шульцем и Деккером [3], в дальнейшем получила развитие в работах ряда советских и зарубежных авторов [4–8]. Существует множество вариантов конструктивных схем установок ЛП, отличающихся способом подвода тепла к пиролизуемому образцу, кинематическими схемами перемещения образца, измерительным трактом. Детальный анализ достоинств и недостатков различных установок приведен в работе [9]. Нами рассмотрено три различных варианта установок, позволяющих широко использовать возможности ЛП. На рис. 1 представлена блок-схема установки, в качестве источника тепла в которой применен массивный медный блок.

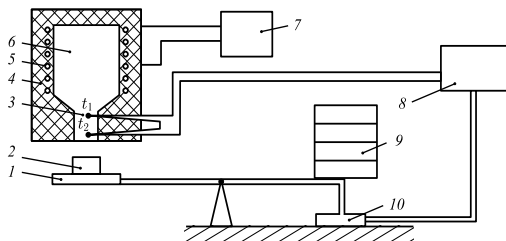


Рис. 1. Блок-схема установки ЛП с источником тепла

Образцы 2 исследуемого вещества диаметром 15 мм, высотой 20 мм устанавливались в держатель 1 и под действием усилия, создаваемого грузами 9, прижимались к нагретому блоку 6, в котором выполнено утонение 3 для запрессовки термпар. Блок из меди,